

<報文>Zn-Fe-Mn-O系の研究(Ⅰ) :  
ZnFe<sub>20</sub>4-ZnMn<sub>20</sub>4系のsub-solidus領域における  
相関係

著者	谷田 勝俊, 北村 強
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	39
号	2
ページ	105-114
発行年	1984-02-29
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32845">http://hdl.handle.net/10097/32845</a>

# Zn-Fe-Mn-O 系の研究 (I)

## ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系の sub-solidus 領域における相関係

谷 田 勝 俊\* 北 村 強\*

Studies on the System Zn-Fe-Mn-O. (I) Sub-Solidus Relations in the System ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Air. By Katsutoshi TANIDA and Tsuyoshi KITAMURA.

Sub-solidus relations in the system ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> have been determined in the air atmosphere at temperatures between 1,000°C and 1,200°C using a quenching technique. A complete solid solution exists between both end-members at temperatures above 1,170°C. Below that temperature there is a miscibility gap whose width increases with decreasing temperature. The transition of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was studied with DTA and the structure of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was found to change from a tetragonally deformed spinel to a spinel at 1,120°C in the air atmosphere.

(Received November 10, 1983)

### 1. 緒 言

筆者ら<sup>1)</sup>は北海道円山鉱山から端成分 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に極く近い組成のヘテロライト (hetaerolite) を見出し、鉱物学的諸性質を報告したが、その後、やや多量の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むヘテロライトも産出することを知った。ヘテロライトは ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-酸化マンガン-酸化鉄系に属する鉱物である。この系には、ヘテロライトのほかにフランクリン鉱 (franklinite)、磁鉄鉱 (magnetite)、赤鉄鉱 (hematite)、ヤコブス鉱 (jacobsite)、ビクスビ鉱 (bixbyite)、ハウスマン鉱 (hausmannite) などの多数の鉱物が属していて、鉱石鉱物学的に重要な系の一つであり、また、製錬の見地からも興味ある系の一つである。

この系の相関係の先駆的な研究は Mason<sup>2)</sup> によって1940年代に行なわれている。彼は空気雰囲気下および真空中での合成実験と天然産鉱物の化学組成とから、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系の sub-solidus における相平衡状態図を作り、2相領域の範囲を決定した。その後、McMurdie ら<sup>3)</sup> および Van Hook・Keith<sup>4)</sup> は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系、Muan・Sômiya<sup>5)</sup> は空気雰囲気下における酸化鉄-酸化マンガン系、Driessens・Rieck<sup>6)</sup> は酸化マンガン-ZnO 系を研究し、それぞれ状態図を報告している。しかし、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系はまだ良く研究されていない。

筆者らは円山鉱山産のヘテロライトとの関連から、まず ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系の相関係を明らかにすることとし、実験を開始した。本文ではこの系の化合物の格子定数の変化の状態を中心に、現在まで得られた結果を記述する。

選鉱製錬研究所報告 第898号 内容は鉱物関係三学会昭和58年秋期連合講演会(弘前大学, 1983. 9. 27)で発表

\*東北大学選鉱製錬研究所

1) 谷田勝俊, 北村 強, 南部松夫, 加藤栄一: 選研彙, **39** (1983), 51.

2) Mason, B.: Am. Mineral., **32** (1947), 426.

3) McMurdie, H. F.; Sullivan, B. M.; Maur, F. A.: J. Res. N. B. S., **45** (1950), 35.

4) Van Hook, H. J.; Keith, M. L.: Am. Mineral., **43** (1958), 69.

5) Muan, A.; Sômiya, S.: Am. J. Sci., **260** (1962), 230.

6) Driessens, F. C. M.; Rieck, G. D.: J. inorg. nucl. Chem., **28** (1966), 1593.

## 2. 端 成 分 鉱 物

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ – $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  系の端成分鉱物は、前者がフランクリン鉱、後者がヘテロライトである。

フランクリン鉱はスピネル族の鉱物であって、Franklin および Sterling Hill, New Jersey の両重鉛鉱床の主要鉱石鉱物の一つであるが<sup>7)</sup>、本邦ではまだ見出されていない。Frondel・Klein<sup>8)</sup> は数多くの試料の EPMA による研究から、この鉱物は広い組成範囲を有し、しばしば、ヘテロライト、ガーナイトあるいは赤鉄鉱を離溶していることを明らかにしている。彼らは Mason<sup>2)</sup> の  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ – $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ – $\text{Mn}_3\text{O}_4$ – $\text{Fe}_3\text{O}_4$  系の sub-solidus 状態図を使用して、とくにヘテロライトの離溶問題を論じている (Fig. 1)。Fig. 1 にみられるように、天然からは端成分に近い組成をもつフランクリン鉱は見出されていない。

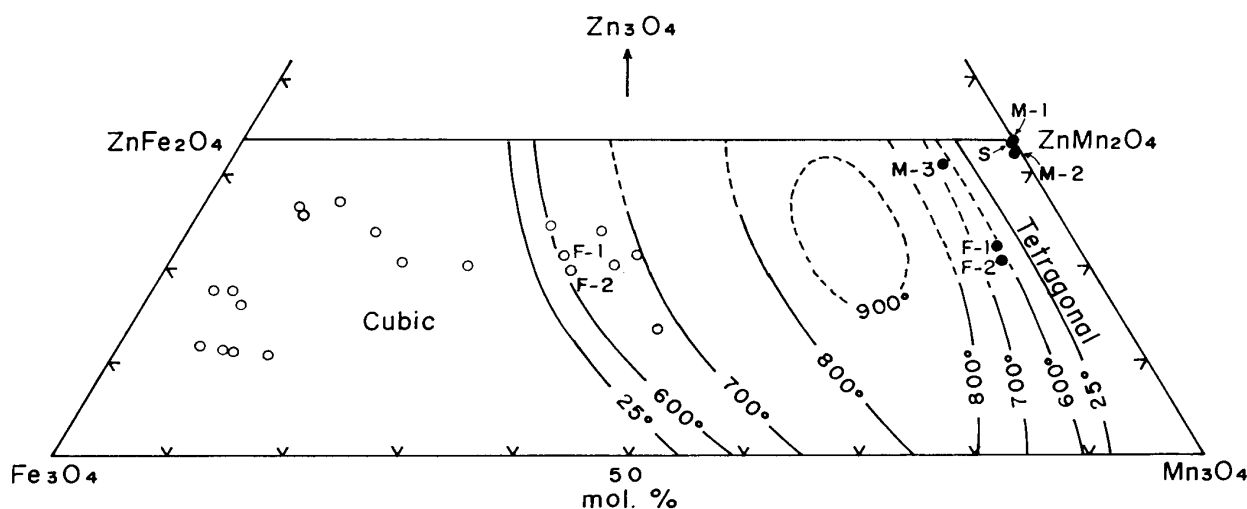


Fig. 1 Equilibrium diagram for the system  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ – $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ – $\text{Mn}_3\text{O}_4$ – $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Mason, 1947<sup>2)</sup>), and composition of franklinite (open circles) and hetaerolite (solid circles).

Franklinite analysis quoted from Frondel and Klein<sup>8)</sup>. F-1 and F-2: electron probe analysis of host franklinite and exsolved hetaerolite (after Frondel and Klein<sup>8)</sup>); S: Sterling Hill, New Jersey (after Palache<sup>7)</sup>); M-1, M-2 and M-3: Maruyama mine, Hokkaido.

ヘテロライトは上述の両鉱床に産する<sup>7)</sup> ほか、本邦では北海道大江鉱山<sup>8)</sup> および円山鉱山<sup>1)</sup> から産出する。Table 1 に、Sterling Hill 産ヘテロライトの化学分析値<sup>7)</sup> と円山鉱山産 3 試料の EPMA 分析値を示した。表にみられるように、ヘテロライトは円山鉱山の M-3 を除き、端成分に極く近い組成を有する。円山鉱山の M-3 は 7.03%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含み、 $\text{Fe} : \text{Mn} : \text{Zn} = 7.2 : 61.8 : 31.0$  (原子比) である。EPMA による種々の検討から、この試料は離溶現象を示していないことが判明した。Frondel・Klein<sup>8)</sup> は Franklin 産のフランクリン鉱中に離溶析出しているヘテロライト 2 試料\* (specimen no. 3 と specimen no. 4) の EPMA 分析を行ない、それぞれ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 7.0% および 7.3% 含み、 $\text{Fe} : \text{Mn} : \text{Zn}$  の比が 6.8 : 71.1 : 22.1 および 7.1 : 72.2 : 20.7 であることを明らかにした。この両試料の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有量および Fe 比は円山鉱山の M-3 のそれら

7) Palache, C.: Am. Mineral., **13** (1928), 297.

8) Frondel, C.; Klein, C.: Am. Mineral., **50** (1965), 1670.

9) 岡田広吉, 北村 強: 選研彙, **21** (1965), 44.

\*Fig. 1 では F-1(●) および F-2(●) として表わしてある。

Table 1 Chemical analysis of hetaerolite.

Comp.	S	M-1*	M-2*	M-3*
SiO <sub>2</sub>	0.18	2.13	1.86	0.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.19	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24		0.39	7.03
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64.21	63.10	62.85	60.88
MnO	1.86			
ZnO	32.46	32.85	30.51	31.45
PbO		0.82	1.40	0.65
MgO	0.49		0.83	
H <sub>2</sub> O	0.19			
Total	99.63	98.90	98.03	100.91
Numbers of ions on the basis of 4(O)				
Mn <sup>3+</sup>	1.94	1.91	1.91	1.81
Fe <sup>3+</sup>	0.01		0.01	0.21
Al			0.01	
Si	0.01	0.08	0.07	0.03
$\Sigma$	1.96	1.99	2.00	2.05
Zn	0.98	0.96	0.90	0.91
Mn <sup>2+</sup>	0.06			
Pb		0.01	0.02	0.01
Mg	0.03		0.05	
$\Sigma$	1.07	0.97	0.97	0.92

\*EPMA analysis.

S: Sterling Hill, New Jersey, after Palache<sup>7)</sup>.

M-1, M-2 and M-3: Maruyama mine, Hokkaido.

と極めて近いことから、この3者は低温におけるヘテロライト中に含まれ得るFeの割合の限界を示しているのかもしれない。

### 3. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系の合成

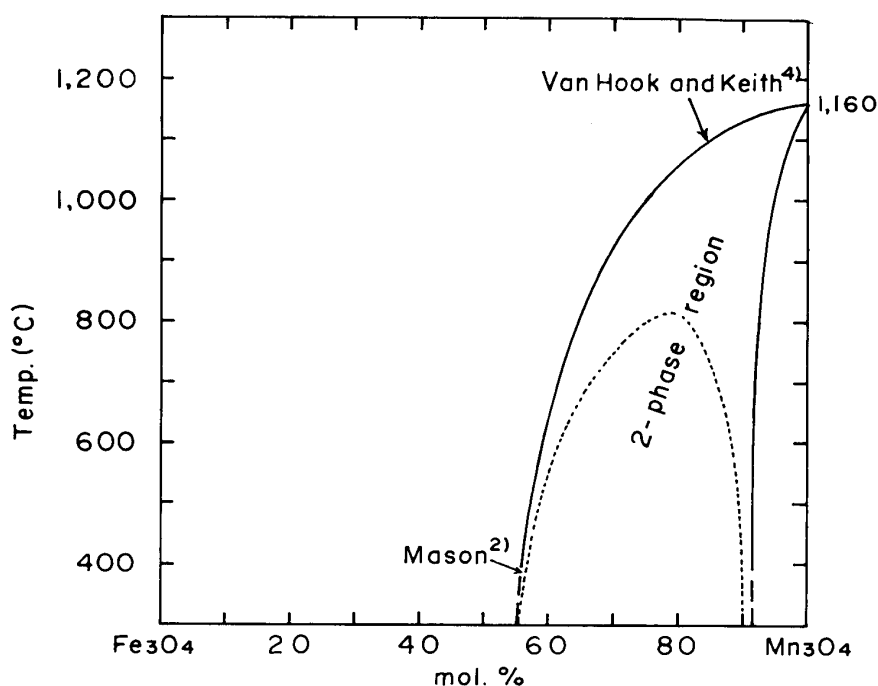
Mason<sup>3)</sup> の ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系の sub-solidus の状態図 (Fig. 1) にみられるように、この系は広い2相領域で分断されている。McMurdie ら<sup>3)</sup> および Van Hook・Keith<sup>4)</sup> は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系について2相領域を重点的に研究し、Fig. 2 に示したように Mason とかなり異なる結果を得ている。このことは、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系でも、2相領域が Mason のそれと異なっていることを予測させ、sub-solidus の相関係の詳細な検討が必要なことを示している。

#### (1) 実験方法

実験は空気雰囲気下 ( $f_{O_2}=0.21\text{atm}$ ) で急冷法で実施した。温度範囲は 1,000~1,200°C である。炉は炭化珪素を発熱体とした急冷炉で、炉内温度は  $\pm 2^\circ\text{C}$  に制御してある。

出発物質は特級試薬 ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MnO<sub>2</sub> である。ただし、MnO<sub>2</sub> は白金ルツボ中で空気雰囲気下 600°C にて48時間加熱し、 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3^*$  とした。ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  は計算量

\* $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  はX線回折および化学分析でチェックした。

Fig. 2 Sub-solidus relation of the system  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

秤量後，充分よく混合し，白金ルツボ中で  $1,100^\circ\text{C}$  で48時間加熱し，放冷後，メノー乳鉢中で充分よく混合した。種々の組成の混合物は白金箔（厚さ  $0.025\text{mm}$  以下）で作った小型封筒に封入し，所定の温度で  $90\sim 550$  時間加熱後急冷し，主としてX線粉末回折により相の決定を行なった。

## (2) 実験結果および考察

a)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ：端成分  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  はスピネル族に属し，空間群は  $\text{Fd}3\text{m}$  である。National Bureau

Table 2 X-ray diffraction patterns and cell dimensions of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (cubic, space group  $\text{Fd}3\text{m}$ )\*.

$hkl$	$1,000^\circ\text{C}$		$1,100^\circ\text{C}$		$1,200^\circ\text{C}$	
	$d(\text{\AA})$	$I$	$d(\text{\AA})$	$I$	$d(\text{\AA})$	$I$
111	4.88	16	4.88	14	4.87	16
220	2.985	81	2.985	75	2.984	86
311	2.546	100	2.545	100	2.545	100
222	2.438	15	2.436	15	2.436	13
400	2.111	45	2.110	41	2.110	42
422	1.724	39	1.723	35	1.723	37
511	1.625	70	1.625	66	1.624	70
440	1.493	76	1.492	69	1.492	72
Cell dimensions						
$a(\text{\AA})$	8.444		8.441		8.440	
$V(\text{\AA}^3)$	602.1		601.4		601.2	

\*Fe radiation with Mn filter. Diffractometer. The sample was made by heating equimolar amounts of  $\text{ZnO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  at  $1,000$ ,  $1,100$  and  $1,200^\circ\text{C}$  in air. Pattern at  $25^\circ\text{C}$ .

of Standards<sup>10)</sup> において、この化合物は、水酸化物として共沈させた試料を 600°C で 17 時間加熱後、ひきつづき 800°C で 1 時間加熱して作製されている。今回の実験では、ZnO と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の等モル混合物を 1,000°C, 90 時間加熱することにより、容易に合成し得た。Table 2 に示したように、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は実験温度範囲では X 線粉末回折線および格子定数にほとんど変化を示さない。また、示差熱分析曲線は、1,200°C まで吸・発熱反応を示さず、少なくとも 1,200°C まで安定相として存在することを示している。

b) ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 端成分 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は ZnO と Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の等モル混合物を 1,000°C で加熱することにより容易に合成し得る<sup>2),6),11)</sup>。この化合物は低温型 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ハウスマン鉱) と等構造であり、tetragonal, 空間群 I4<sub>1</sub>/amd である。Tetragonal Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は構造上スピネル構造と関連があり、 $a_{\text{cubic}} = \sqrt{2}a_{\text{tetragonal}}$  の関係にあることが知られている<sup>12)</sup>。

Table 3 X-ray diffraction patterns and cell dimensions of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (tetragonal, space group I4<sub>1</sub>/amd)\*.

hkl	1,000°C		1,075°C				1,100°C				1,150°C	
			I		II		I		II			
	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
101	4.86	8	4.87	9			4.86	6			4.86	6
112	3.041	83	3.044	66			3.038	64			3.041	81
200	2.859	62	2.862	40			2.860	40			2.860	46
103	2.710	96	2.712	66	2.690	30	2.699	66	2.716	55	2.709	90
211	2.465	100	2.466	100			2.464	100			2.465	100
202	2.432	11	2.432	9			2.428	7			2.431	8
004	2.308	18	2.313	10	2.284	5	2.296	8	2.315	9	3.306	16
220	2.022	23	2.023	17			2.023	15			2.023	19
204	1.796	18	1.798	10	1.788	5	1.791	9	1.800	8	1.796	13
105	1.758	30	1.760	15	1.741	6	1.749	16	1.762	14	1.757	20
312	1.684	28	1.685	21			1.684	22			1.684	22
303	1.621	14	1.622	12			1.620	12			1.621	12
321	1.564	56	1.564	31			1.564	35			1.564	33
224	1.521	68	1.522	37	1.517	20	1.518	38	1.523	28	1.521	51
116	1.438	7	1.438	6					1.442	5	1.434	5
400	1.430	33	1.430	22			1.431	18			1.430	20
Cell dimensions												
a (A)	5.720		5.722		5.748		5.726		5.718		5.721	
a'(A)**	8.089		8.092		8.128		8.098		8.086		8.091	
c(A)	9.232		9.249		9.134		9.177		9.262		9.230	
V(A <sup>3</sup> )**	604.1		605.6		603.4		601.8		605.6		604.2	
(c-a')/a'	0.141		0.143		0.124		0.133		0.145		0.141	

\*Fe radiation with Mn filter. Diffractometer. The samples was made by heating equimolar amounts of ZnO and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1,000, 1,075, 1,100 and 1,150°C in air. The products of 1,075 and 1,100°C are two phase.

\*\* $a' = \sqrt{2}a$  and  $V = a'^2c$ .

10) JCPDS Card 22-1012 (NBS Mono., 25, sec. 9, 1971).

11) JCPDS Card 24-1133 (NBS Mono., 25, sec. 10, 1972).

12) Wyckoff, R. W. G.: *Crystal Structures*, 2nd Ed., III, (1965), 84, John Wiley and Sons.

Driessens・Rieck<sup>6)</sup> の  $\text{ZnO}$ -酸化マンガン系状態図によると,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  は  $1,000^\circ\text{C}$  まで単相として存在するが,  $1,050\sim 1,150^\circ\text{C}$  の温度域では, 共に tetragonal の 2 相に分裂し,  $1,150^\circ\text{C}$  以上では再び単相となる. ただし,  $1,150^\circ\text{C}$  以上で安定な単相は cubic  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  である. Table 3 に今回の実験で得られた X 線粉末回折線を示した. 表にみられるように, Driessens・Rieck<sup>6)</sup> の結果は妥当なことが明らかとなった. ここで, Table 3 の  $1,150^\circ\text{C}$  合成試料の回折線が tetragonal を示すのは, 次に述べるように, cubic の状態で室温まで急冷出来ないことに原因がある.

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  の場合, tetragonal から cubic への転移温度は  $1,130^\circ\text{C}$ <sup>6)</sup> あるいは  $1,160^\circ\text{C}$ <sup>4),5)</sup> と報告され, cubic 相を室温まで急冷するのは不可能であることが明らかにされている.  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  の場合も, cubic 相は  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  同様室温まで急冷し得ない<sup>6)</sup>. したがって, tetragonal から cubic への転移温度を推定するため, 示差熱分析を実施した. Fig. 3 に, 同一条件\*で行なった  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の示差熱分析曲線を示した.

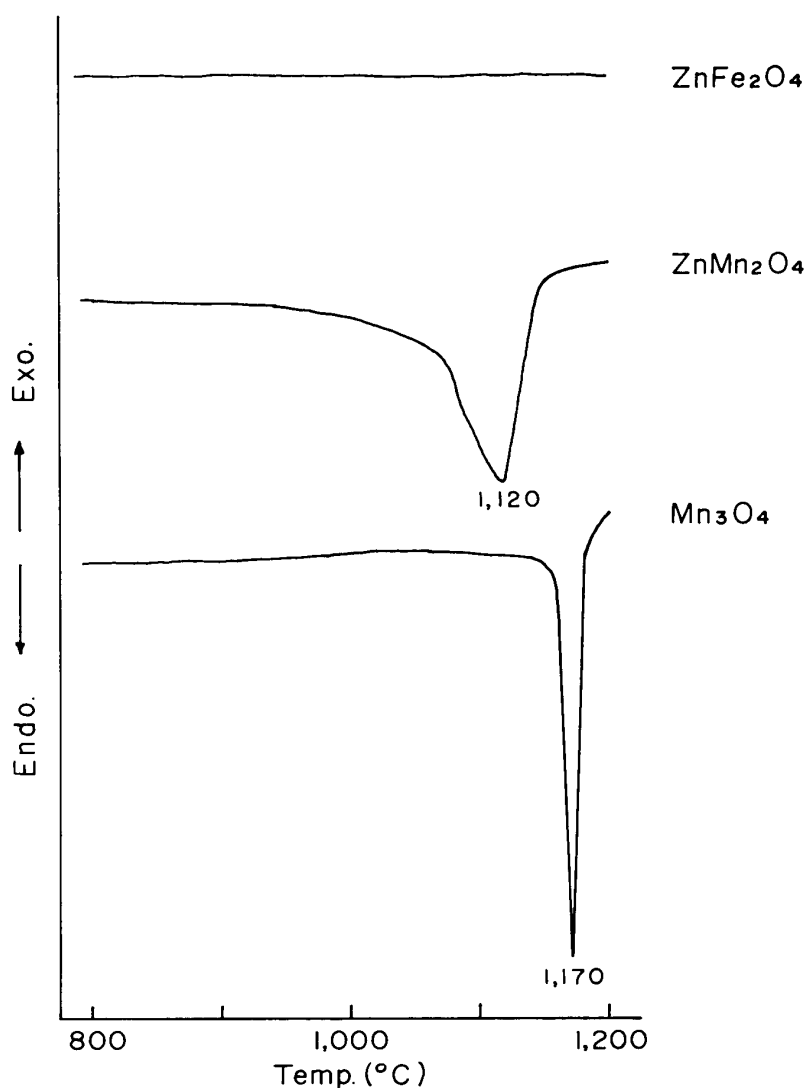


Fig. 3 DTA curves of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$   
(at  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$  in air).

\*空気雰囲気, 昇温率  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$

Fig. 3 にみられるように, tetragonal から cubic への転移を反映する吸熱反応は,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  では  $1,170^\circ\text{C}$  の極めて鋭いピークとして出現している. この温度は McMurdie・Golovato<sup>13)</sup> の結果と一致する. Van Hook・Keith<sup>4)</sup> は高温X線回折法により,  $1,160^\circ\text{C}$  の転移温度を与え, 昇温率  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  の McMurdie・Golovato の示差熱分析条件では, 転移温度が約  $10^\circ\text{C}$  高温側にずれることを明らかにしている.  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  の場合, 転移を反映する吸熱ピークは  $1,120^\circ\text{C}$  に出現する. しかし, この吸熱ピークは  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  のそれとくらべるとかなりブロードであり, 形状も非対称である. これは,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が単相 (tetragonal) から単相 (cubic) への転移であるのに対し,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  は2相 (tetragonal) から単相 (cubic) への転移であることに原因があるのかもしれない. 示差熱分析の結果からみて,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  の tetragonal から cubic への転移は  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  よりも低い温度で生じると考えられる. かつ, 推定される転移温度は約  $1,115^\circ\text{C}$  であって Driessens・Rieck<sup>6)</sup> の状態図から読みとった  $1,150^\circ\text{C}$  よりも低い. いずれにせよ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  の転移現象は高温X線回折法を併用して詳細に検討する必要がある.

c) 中間組成領域: Mason<sup>2)</sup> の  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  系状態図 (Fig. 1) から,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  系の sub-solidus の相関係を作図すると, Fig. 4 に点線で示したような離溶曲線が得られる. すなわち, Mason によると  $900^\circ\text{C}$  では2相領域が消失し, cubic の単相領域と tetragonal の単相領域とが存在することになる. Mason の状態図からは cubic と tetragonal の両単相領域間の境界は読みとれないが, 組成と格子定数の関係図 (Mason<sup>2)</sup> の論文の Fig. 2~4) からみて, 40%  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  に境界を設定しているようである.

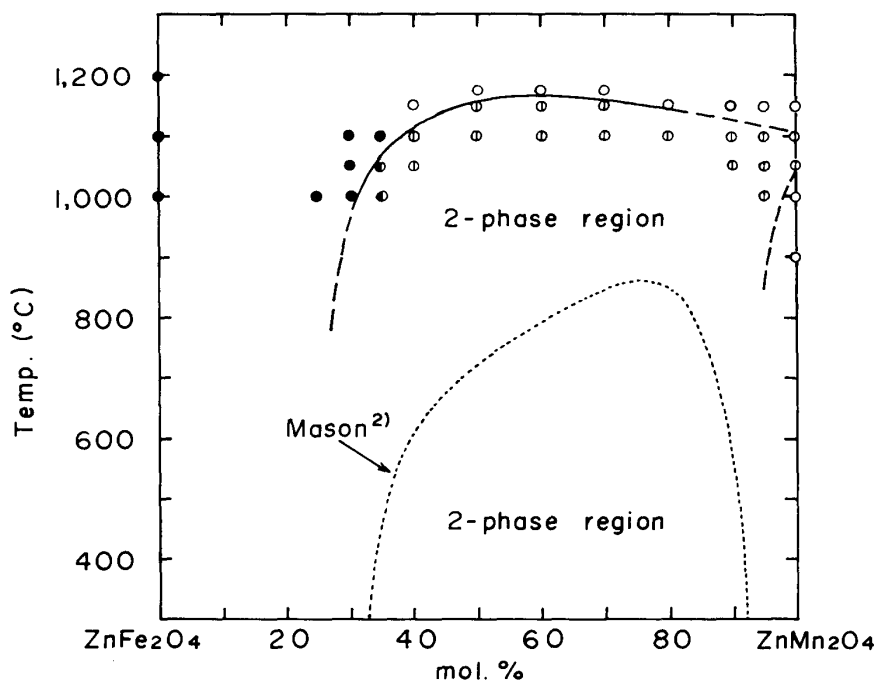


Fig. 4 Sub-solidus relations of the system  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  in air.

X-ray analysis of quenched samples at room temperature showed a single tetragonally deformed spinel (○), a mixture of two deformed spinels (⊙), a mixture of spinel and deformed spinel (⊗) and spinel (●).

13) McMurdie, H. F.; Golovato, E.: J. Res. N. B. S., **41** (1948), 589.



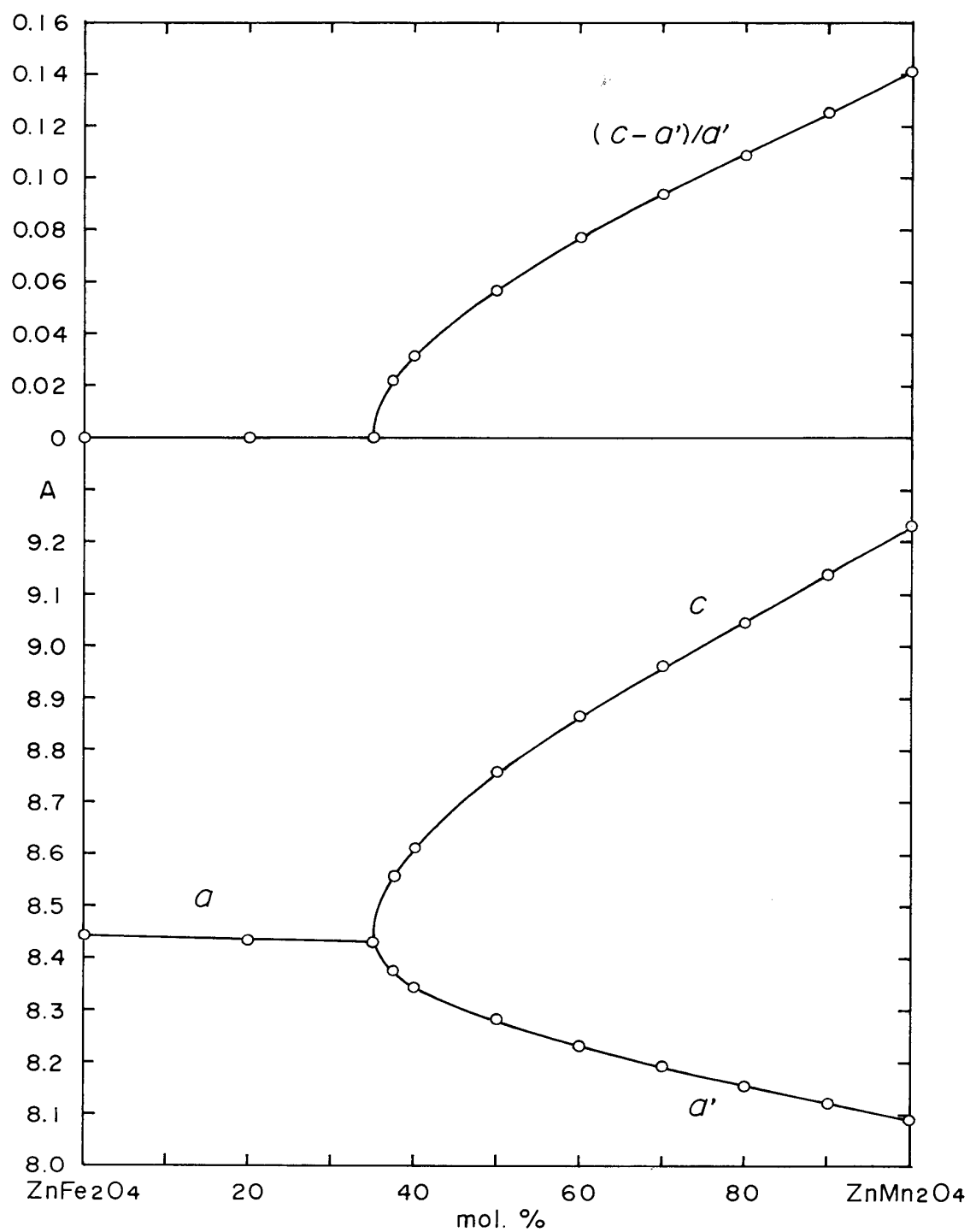


Fig. 5 Relationship between composition and cell dimension of the ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> series.  
 $a' = \sqrt{2a}$  tetragonal.

現在まで得られた実験結果から、2相領域の範囲を図示すると Fig. 4 のようになる。図にみられるように、2相領域は Mason の示した範囲よりもかなり高温まで広がっている。とくに、50～70%ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の組成範囲の混合物は、1,150°C で500時間以上の加熱を行なっても、なお2相のままであり、1,175°C の加熱処理によりはじめて単相となる。

40, 80, 90 および 95%ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 組成の混合物は1,150°C で、また、50, 60 および 70%ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 組成の混合物は1,175°C で単相が得られた。これら7試料の常温でのX線粉末回折線は、いずれも tetragonal の回折線であった。端成分 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の項で述べたように、1,150°C で合成した試料は tetragonal の回折線を示すが、示差熱分析の結果から、1,150°C では cubic であることが明らかである。これからみて、上記7試料も単相として合成された温度では cubic である可能性が大であり、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の間には完全な固溶体が形成されと考えられる。

d) 格子定数：2相領域内に出現する相は、cubic と tetragonal の組合せおよび tetragonal と tetragonal の組合せの2種類があり、お互いにどのような組成の化合物から構成されているかが問題になる。したがって、常温で cubic あるいは tetragonal の単相からなる試料のX線粉末回折線から格子定数を計算し、Fig. 5 に示したような組成に対する変化図を作製した。既述のように、 $a_{\text{cubic}} = \sqrt{2}a_{\text{tetragonal}}$  の関係<sup>12)</sup>が成立するので、Fig. 5 の tetragonal 相の  $a$  軸として  $\sqrt{2}a$  を使用し、これを  $a'$  と表現した。図にみられるように tetragonal 相の  $c$  軸長は ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の含有量が増加するにつれて急速に短くなり、逆に  $a'$  の値はゆるやかに増加して、両者はほぼ 35%ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の組成の所で収れんする。また、cubic からのゆがみの割合をあらわす  $(c-a')/a'$  の値も ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の含有量の増加と共に急速に減少し、ほぼ 35%ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の組成で0になる。一方、cubic 相は ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 含有量の増加に伴う  $a$  軸長の変化は顕著でなく、格子定数から組成を推定するのは困難と考えられる。

#### 4. 総 括

重要な鉄、マンガン、亜鉛の鉱石鉱物に密接な関係のある ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-酸化マンガン-酸化鉄系の一部を構成する ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系は、相平衡研究が不十分にしか行なわれていないので、空気雰囲気下、1,000～1,200°C の温度範囲で合成実験を行なった。

端成分 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は 1,200°C まで安定化合物として存在するのに対し、ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は 1,000°C で単相として容易に合成されるが、1,050°C で共に tetragonal の2相に分裂し、1,150°C 合成物では再び単相となる。この化合物の示差熱分析曲線は、1,120°C に tetragonal から cubic への転移を反映する吸熱反応を示す。転移温度の精密な決定は今後に残された問題であるが、同構造の Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の 1,160°C よりも低いと推定される。

ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系には2相領域が存在することが Mason<sup>2)</sup>により明らかにされているが、その範囲は Mason の設定した範囲よりも高温側にひろく広がっている。

常温で cubic あるいは tetragonal の単相として得られた試料の格子定数を組成に対してプロットすると、cubic からのゆがみの割合をあらわす  $(c-a')/a'$  の値は ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の含有量の増加と共に急速に減少し、ほぼ 35%ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の組成で0になる。tetragonal 相は格子定数から組成を推定することが可能であるが、cubic 相は変化が乏しく、組成の推定は困難である。

現在知られている天然産ヘテロライトで最も鉄に富むものは、7.03%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む北海道円山

鉍山産試料 (M-3) である。Frondel・Klein<sup>8)</sup>の研究した Franklin 産フランクリン鉍中に離溶析出しているヘテロライトも、同程度の鉄含有量を示すことから、これらは常温におけるヘテロライトの鉄含有量の限界を示しているのかもしれない。

EPMA 分析に御助力を給わった本所佐藤雄孝技官に深謝の意を表する。